

00839.000468

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



re Application of:

MISAKI MIZUTANI, ET AL.

Application No.: 10/665,075

Filed: September 22, 2003

For: LIQUID-PHASE GROWTH PROCESS
AND LIQUID-PHASE GROWTH
APPARATUS

)
:
) Examiner: Unassigned
:
) Group Art Unit: 1765
:
)
:
)
:
)
:
) January 26, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

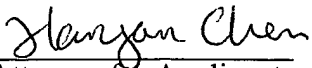
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a
certified copy of the following foreign application:

JP 2002-272739, filed September 19, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants
Haiyan Chen
Registration No. 43,539

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

DC_MAIN 135715v1

00839,000468.
Appln. No. 10/665,075 CFL 00341
Filed: September 22, 2003 US
Applicant: Masaki Mizutani

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

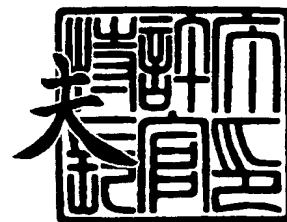
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 2 7 3 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 2 7 3 9]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 4 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 4605013

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/208

【発明の名称】 液相成長方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 水谷 匡希

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 吉野 豪人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 西田 彰志

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】**【識別番号】** 100059410**【弁理士】****【氏名又は名称】** 豊田 善雄**【電話番号】** 03-3501-2138**【選任した代理人】****【識別番号】** 100110870**【弁理士】****【氏名又は名称】** 山口 芳広**【電話番号】** 03-3501-2138**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 004938**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0101029**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液相成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 流動する溶液表面に複数の基板を浮在させ、該複数の基板を前記流動する溶液により移動させながら溶液に接触している側の基板面に結晶を成長させることを特徴とする液相成長方法。

【請求項 2】 流動する溶液の流路に沿って複数の基板を配置し、流路の下流に位置する基板を回収することにより、該回収された基板よりも上流側に位置する複数の基板を流動する溶液により下流方向に移動させることを特徴とする請求項 1 に記載の液相成長方法。

【請求項 3】 流動する溶液により基板を移動させる工程と、流動する溶液の上で基板を停止させる工程とを有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液相成長方法。

【請求項 4】 流動する溶液の流速が、基板の平均移動速度よりも速いことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の液相成長方法。

【請求項 5】 隣り合う基板間に分離部材を配置することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の液相成長方法。

【請求項 6】 流動する溶液の流路に沿って溶液が温度勾配を有することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の液相成長方法。

【請求項 7】 流動する溶液の流路に沿って溶液の流速が変化することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の液相成長方法。

【請求項 8】 流動する溶液を流路の終端部で回収し、該回収した溶液に再度結晶材料を溶かし込んで流路に流すことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の液相成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は結晶の液相成長方法に関し、特に金属等の溶媒に結晶材料を溶かし込んだ溶液から基板上に半導体結晶薄膜を形成する液相成長方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

いわゆるディップ法による液相成長方法で基板に薄膜結晶を形成する場合、基板の両面に薄膜結晶が形成されてしまう。通常は基板の片面に形成された薄膜のみを利用するため反対面に形成された薄膜は無駄になってしまう。このため、従来から基板の片面にのみ薄膜を液相成長させる方法が提案されている。

【0003】

例えば、富士通出願の実開昭55-111970号公報（特許文献1）にはウエハの片側略全面にわたり接触する板を具備したウエハホルダを使用することによってウエハの片面のみに結晶膜を形成することが記載されている。またディップ法に替わって、富士通出願の特開昭57-76822号公報（特許文献2）には、4本の等間隔に配置された腕を持つ基板保持体にて基板を上下方向に可動に保持し、支持棒を下方に動かして腕をメルト中に入れ、基板をメルト上に浮遊させ基板の一方表面にのみ薄膜結晶を成長させることが記載されている。

【0004】**【特許文献1】**

実開昭55-111970号公報

【特許文献2】

特開昭57-076822号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

ところが、実開昭55-111970号公報（特許文献1）に記載の方法では基板枚数が増えると治具の構造が複雑になり、また基板を治具に配置するのに時間がかかるため生産性の点で難がある。また裏面の成長を防止する板と基板との間に全くメルトが侵入しないようにすることは困難である。

【0006】

一方、特開昭57-76822号公報（特許文献2）に記載の方法では、基板裏面の成長を効果的に防止することができるが、一回に投入する基板を増やそうとするとやはり治具の構造が複雑になり、また基板を治具に配置するのに時間が

かかるため、やはり生産性の点において問題が残るものである。

【0007】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、基板裏面における不要な結晶成長を防止し、且つ量産性を高めた液相成長方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための手段は流動する溶液表面に複数の基板を浮在させ、該複数の基板を前記流動する溶液により移動させながら溶液に接触している側の基板面に結晶を成長させることを特徴とする液相成長方法である。

【0009】

さらには、

「流動する溶液の流路に沿って複数の基板を配置し、流路の下流に位置する基板を回収することにより、該回収された基板よりも上流側に位置する複数の基板を流動する溶液により下流方向に移動させること」、

「流動する溶液により基板を移動させる工程と、流動する溶液の上で基板を停止させる工程とを有すること」、

「流動する溶液の流速が、基板の平均移動速度よりも速いこと」、

「流動する溶液の流路に沿って溶液が温度勾配を有すること」、

「流動する溶液の流路に沿って溶液の流速が変化すること」、

「流動する溶液を流路の終端部で回収し、該回収した溶液に再度結晶材料を溶かし込んで流路に流すこと」、

をその好ましい態様として含むものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の液相成長方法を実現する液相成長装置の一実施形態の概略図である。(a)は断面図である。(b)は上面図である。

【0011】

図1に示す液相成長装置はメルト供給坩堝1、メルト流路2およびメルト回収坩堝3を備えている。メルト供給坩堝1の内部には金属溶媒に結晶材料を過飽和

状態に溶解したメルト（溶液）4が保持されており、メルト供給坩堝1の底部に設けられた流出孔5からメルト4がメルト流路2に流出するようになっている。また、メルト流路2の終端部には流出孔6が設けられており、メルト4がメルト回収坩堝3に回収されるようになっている。

【0012】

メルト4の流量はメルト流路2の下流においてメルト中の結晶材料が枯渇しないように考慮して決定される。尚、メルト流量は流出孔5、6の大きさおよびメルト流路2の断面形状および勾配によって決定することができる。

【0013】

また、メルト供給坩堝1、メルト流路2およびメルト回収坩堝3はヒーター7で取り囲まれており、夫々の部分においてメルト4を所望の温度に制御する。

【0014】

メルト流路2の上流部には基板10をメルト流路2に供給する基板供給設備11が設けられている。図2は図1に示す液相成長装置の基板供給設備の一実施形態を示す断面図である。図2に示す基板供給設備11は、基板カセット12、押出し部材13および傾斜部14を有している。図2の断面図に示すように、メルト4は傾斜部14の中ほどまで満ちていて、基板10が基板カセット12からメルト流路2に向かって滑らかに移動できるようになっている。基板カセット12には複数の基板10が収納されていて、押出し部材13によって1枚ずつ傾斜部14に押出され、さらにメルト流路2まで押出される。基板が1枚送出されると基板カセット12が1段上昇して次の基板を送出する準備が整う。

【0015】

本発明においては、基板10の密度はメルト4の密度よりも小さいものを選択する。これにより、基板10はメルト4の表面に浮在しつつメルト4の流れに乗って下流に移動することができる。基板が下流に移動するたびに基板カセット12に収納されている別の基板が次々とメルト流路2に供給される。基板10がメルト流路2内を流動する溶液上に浮在するように配置されると、結晶材料が過飽和に含有されているメルト4に接触し、該接触している側の基板面に結晶がエピタキシャル成長する。これにより、所望の側の基板面にのみ結晶を成長させるこ

とができ、かつ特別な治具や搬送機構なしにメルトの流れのみによって基板の移動を実現し、連続的に複数の基板に対して結晶を成長させることで量産性も高めることができる。

【0016】

メルト流路2においては、ヒーター7により下流に行くにしたがって溶液の温度が低くなるよう設定しておき、下流位置においても基板10に所望の成長速度で結晶がエピタキシャル成長するようにしておくが良い。また下流部で結晶材料の枯渇を効果的に防止するために、下流に行くほどメルト4の断面積が小さくなるようにメルト流路2の断面形状を変化させ、下流側におけるメルト4の流速が速くなるようにしてもよい。これには、例えば、流路の上流側においては流路の幅を広くしておき、下流側においては流路の幅を狭くしておくといった形態が挙げられる。

【0017】

メルト流路2には複数の基板10が連続して供給され、下流に向かって移動する。基板供給の時間間隔は基板が重なり合わないよう設定される。この際、基板同士が重なったりしないようにするための分離部材（不図示）を隣り合う基板間に配置してもよい。また、隣り合う基板同士（分離部材をその間に有する場合も含む）は互いに接触しながら移動してもよい。分離部材としては、メルト4に長時間接触していても変質せず、メルト4よりも比重の軽い材料からなり、かつ基板よりも厚みのある柱状、或いは板状の部材等が好ましく使用でき、その材料としては、例えば石英、グラファイトカーボンなどが挙げられる。

【0018】

メルト流路2の下流部には基板10をメルト流路2に供給する基板回収設備15が設けられている。図3は図1に示す液相成長装置の基板回収設備の一実施形態を示す断面図である。図3に示す基板回収設備15は、基板カセット16、回収部材17および傾斜部18を有している。

【0019】

メルト4の流れに乗って上流から流れてきた基板10はメルト流路2の終端で所定時間停止したのち回収部材17によって1枚ずつ傾斜部18に押出され、さ

らに押されて基板カセット 16 に収納される。基板を基板カセットに押出している間、上流の基板は回収部材 17 の側部によって移動が規制されており、基板が基板カセットに収納されると回収部材 17 は後退してメルト流路 2 にある基板が下流に移動する。基板が 1 枚収納されると、基板カセット 16 は下降して次の基板を収納する準備が整う。基板が下流に移動するたびにメルト流路 2 にある別の基板が次々と基板カセット 16 に回収される。

【0020】

流動する溶液の流速が基板の平均移動速度よりも速いことによって、基板面に接触する溶液が入れ替わり、溶液中の結晶材料の不足を防止することができる。たとえば、メルト流路の最下流部で基板 10 の移動が規制されて基板移動が所定時間停止し、基板が回収された後上流に位置する複数の基板が一斉に移動することを繰り返すようにしてもよい。この方法によれば基板の停止時間中に基板下面にメルトの定常流が接触するので成長膜厚を均一化することができる。

【0021】

メルト回収坩堝 3 に回収されたメルト 4 が満杯になったならば、速やかに空のメルト回収坩堝に交換される。この際、使用済みメルトを保持したメルト回収坩堝は昇温されて所定の温度で結晶材料を飽和溶解したのち降温されて過飽和状態のメルトが調製され、空になったメルト供給坩堝 1 と交換される。空になったメルト供給坩堝 1 はメルト回収坩堝 3 として供される。メルト回収坩堝 3 の保持温度を結晶材料の溶解温度と同じにして、使用済みメルトの回収と結晶材料の溶解を同時に行うようにしてもよい。結晶材料の供給方法としては板状あるいはウェファ形状の材料をキャリアに保持して浸漬する方法、粉末状の材料を投入する方法、あるいは気体状の材料を導入管にてバブリングして供給する方法などがある。

【0022】

複数のメルト流路を組み合わせて装置を構成することもできる。図 4 は逆方向に流れるメルト流路 2 を 2 本組み合わせた形態を示している。それぞれのメルト供給坩堝 1 とメルト回収坩堝 3 が互いに隣接しているので、坩堝の交換が円滑に実施できる。

【0023】

メルト供給坩堝1、メルト流路2、メルト回収坩堝3、基板供給設備11、基板回収設備15を構成する材料としては、石英、グラファイトカーボン、白金などの高融点金属、セラミックなどを用いることができる。

【0024】

磁気光学素子として用いられる磁性ガーネットを液相成長する場合には、溶媒として PbO と B_2O_3 を用い、これに結晶材料であるガーネット原料を溶解して溶液を調製する。非線形光学素子として用いられるニオブ酸リチウムを液相成長する場合には、 Li_2O 、 Nb_2O_5 、および V_2O_5 を溶融して溶液を調製する。また、発振素子や発光素子として用いられるIII-V族化合物半導体であるGaAsを液相成長する場合には、溶媒としてGaを用い、これにGaAs多結晶およびSiなどのドーパントを溶解して溶液を調製する。半導体集積回路や太陽電池素子として用いられるSiを液相成長する場合には、溶媒としてSn、In、AlまたはCuなどを用い、必要に応じてSiおよびGa、B、Al、P、Asなどのドーパントを溶解して溶液を調製する。

【0025】**【実施例】**

本発明の液相成長方法をシリコン単結晶薄膜の形成に適用した例を示す。基板10として125mm角のSi単結晶ウェファを用い、メルト4としてインジウム28リットルにシリコンを930℃で飽和溶解したものを用いる。メルト供給坩堝1は石英で形成された内径30cm深さ40cmの円筒形状でヒーター7の設定によりメルト4を920℃に保持する。メルト供給坩堝1の底部には開閉可能な流出孔が設けられていて、メルト供給坩堝1の下部に合体しているメルト流路2にメルト4が毎分2.8リットルの流量で流出するようになっている。メルト流路2はカーボンで形成されており、流路の断面が深さ1cm幅13cmで全長29mとなっている。メルトの流速は毎分21.3cmとなるように流出孔5の大きさが決定されている。

【0026】

基板10は基板供給設備11から5.2秒毎にメルト流路2に押出される。メ

ルト流路 2 の下流にある基板回収設備 1 5 は 5 . 2 秒毎に基板 1 0 を回収する。メルト流路 2 には 2 3 0 枚の基板が互いに其の端面を接触してメルト上に浮在しており、基板が 1 枚回収されると上流の基板が一斉に下流に向かって移動し、最下流の基板が基板回収設備 1 5 に達すると一斉に停止する。これを繰り返しながら、1 枚の基板は 2 0 分かけてメルト流路 2 を平均毎分 1 4 . 4 c m の速さで移動する。

【 0 0 2 7 】

メルト流路 2 の温度は上流から下流に向かって徐々に温度が低くなるように基板供給設備 1 1 の部分で 9 2 0 ℃、基板回収設備 1 5 の部分で 8 8 0 ℃に設定されている。基板 1 0 は 2 0 分かけてメルト流路 2 を進むので、基板にとっては接触しているメルトが毎分 2 ℃の降温速度で降温することと同じになり、その結果、メルトに接触している側の基板面に毎分 1 . 5 μ m の成膜速度でシリコン単結晶膜が成長する。すなわち、毎時 6 9 0 枚のスループットで、基板 1 枚につき 3 0 μ m のシリコン単結晶膜を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

メルト回収坩堝 3 はメルト供給坩堝 1 と同じ大きさで、使用済みメルトが満杯になると空のメルト回収坩堝に交換される。使用済みメルトは 9 3 0 ℃に昇温されて、粉末状のシリコン 2 0 0 g が投入され均一に攪拌される。これを 1 0 ℃降温してシリコンが過飽和状態のメルトを調整し、メルト供給坩堝 1 が空になったら交換する。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

請求項 1 又は 2 の発明によれば、複雑な治具を必要とすることなく、基板裏面における不要な結晶成長を防止し、且つ量産性を飛躍的に高めた液相成長方法が得られる。

【 0 0 3 0 】

請求項 3 又は 4 の発明によれば、溶液に接触している側の基板面に溶液の定常流が接触するので成長膜厚を均一化することができる。

【 0 0 3 1 】

請求項5の発明によれば、基板同士が重なり合うことを防止できる。

【0032】

請求項6又は7の発明によれば、メルト流路の下流でも結晶材料が枯渇することなく且つ所望の成長速度を維持することができる。

【0033】

請求項8の発明によれば高価な溶媒でも再使用することができるので製造費用を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の液相成長方法を行うための液相成長装置の一実施形態の概略図である。(a)は断面図である。(b)は上面図である。

【図2】

図1に示す液相成長装置の基板供給設備の一実施形態を示す断面図である。

【図3】

図1に示す液相成長装置の基板回収設備の一実施形態を示す断面図である。

【図4】

本発明の液相成長方法を行うための液相成長装置の別の実施形態の概略を示す上面図である。

【符号の説明】

- 1 メルト供給坩堝
- 2 メルト流路
- 3 メルト回収坩堝
- 4 メルト（溶液）
- 7 ヒーター
- 10 基板
- 11 基板供給設備
- 12 基板カセット
- 13 押出し部材
- 14 傾斜部

1 5 基板回収設備

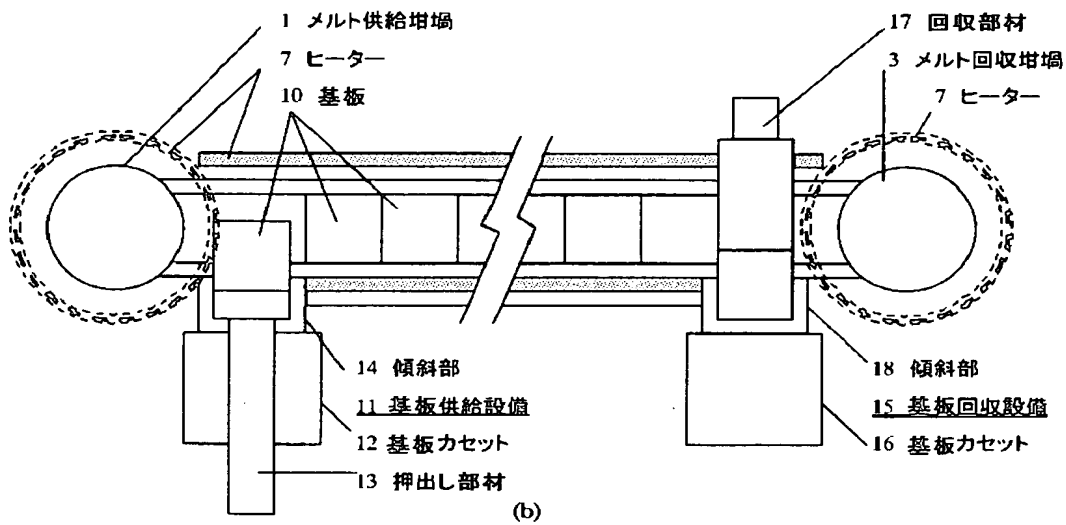
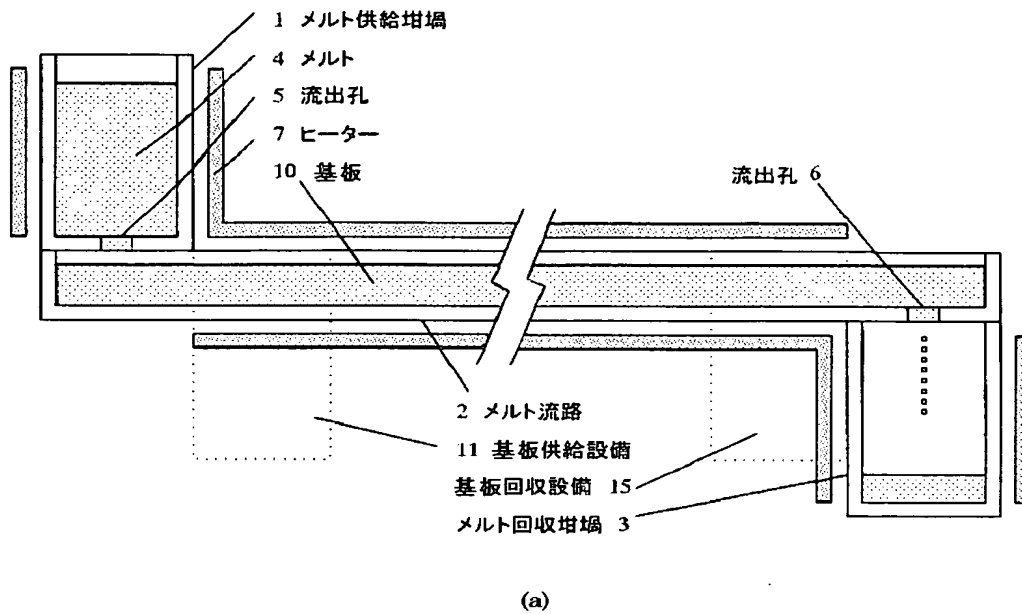
1 6 基板カセット

1 7 回収部材

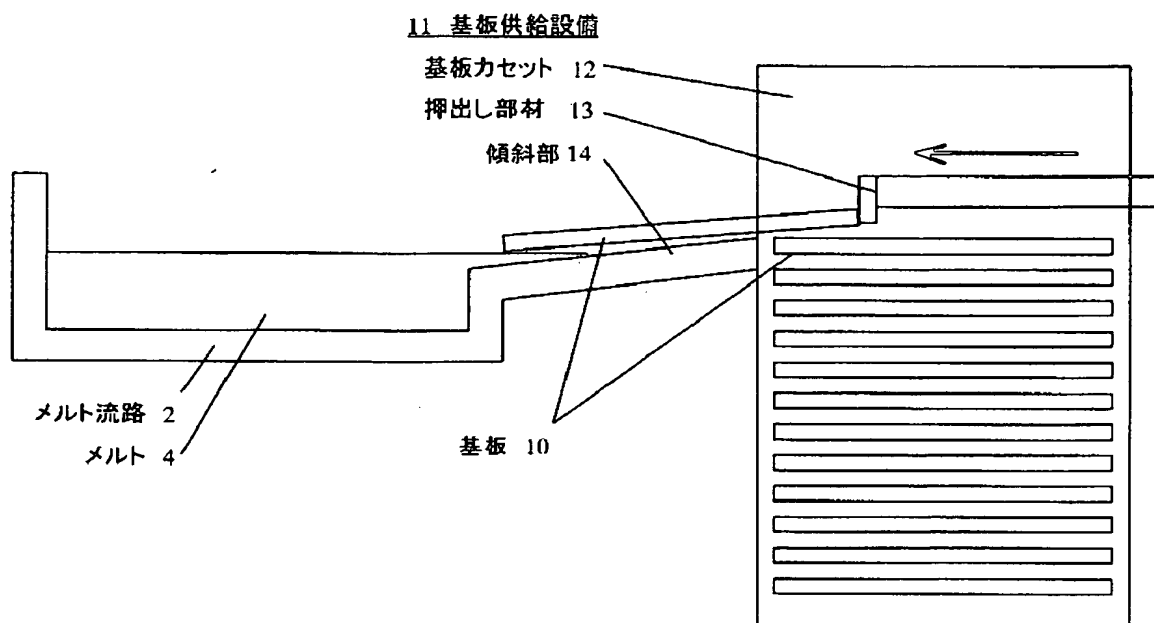
【書類名】

図面

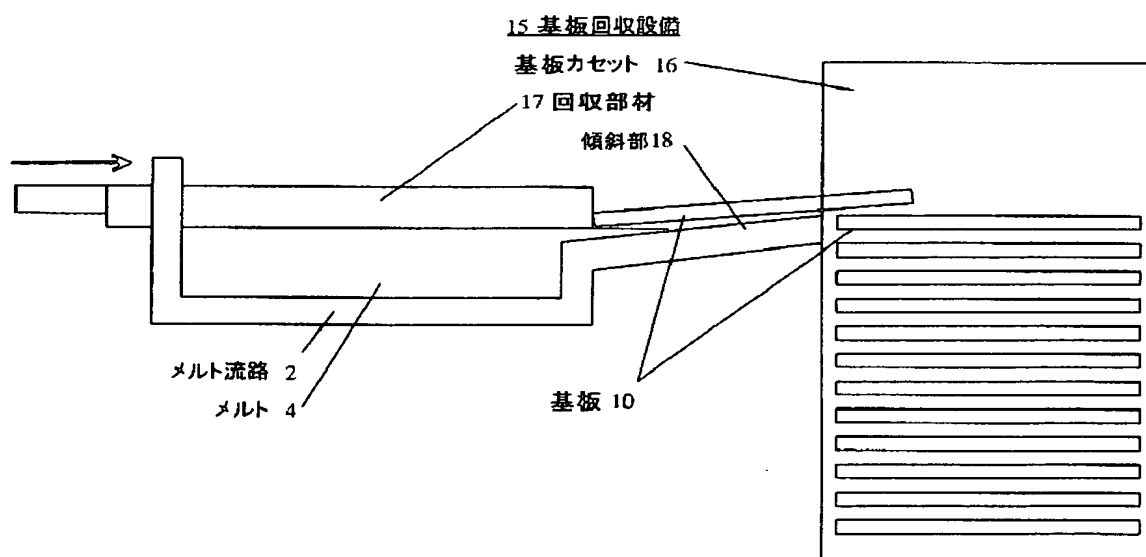
【図 1】



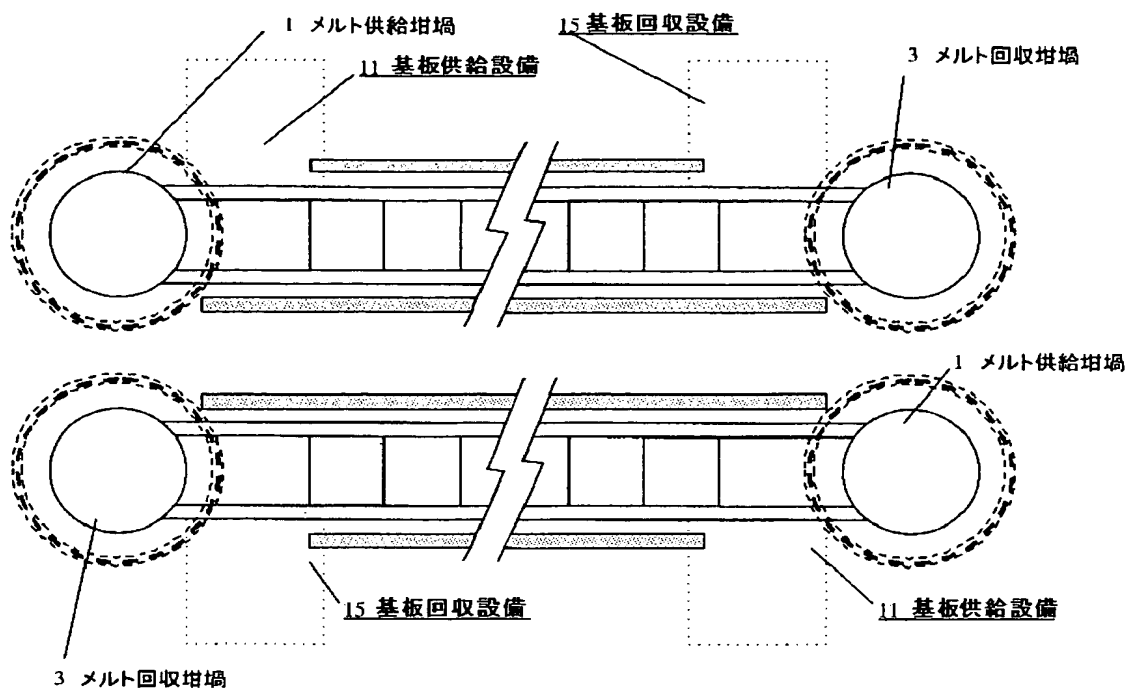
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属等の溶媒に結晶材料を溶かし込んだ溶液から基板上に半導体結晶薄膜を形成する液相成長方法において、基板裏面における不要な結晶成長を防止し、且つ量産性を高めた液相成長方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 流動する溶液表面に複数の基板を浮在させ、該複数の基板を前記流動する溶液により移動させながら溶液に接触している側の基板面に結晶を成長させることにより、所望の側の基板面にのみ結晶を成長させることができ、かつ特別な治具や搬送機構なしにメルトの流れのみによって基板の移動を実現し、連続的に複数の基板に対して結晶を成長させることで量産性も高めることができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 2 7 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社